

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10204600
PUBLICATION DATE : 04-08-98

APPLICATION DATE : 21-01-97
APPLICATION NUMBER : 09022055

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : KAWAGUCHI HIROSHI;

INT.CL. : C23C 2/26 C23C 2/06 C23C 2/28

TITLE : GALVANNEALED STEEL SHEET EXCELLENT IN ADHESION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a galvanized steel sheet capable of producing excellent adhesion even in the case where baking finish is applied at low temp. after respective overlapping parts of mutual steel sheets are joined with an adhesive and also capable of manufacture at a low cost.

SOLUTION: This steel sheet is a galvanized steel sheet where a galvanizing layer of 7-20wt.% Fe content is formed at least on one side of the steel sheet. In the surface of the plating layer, a part where the ratio between Al_2O_3 concentration and ZnO concentration, $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$, exceeds 0.85 and a part where the above ratio, $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$, is below 0.85 are present as a mixture, and the average concentration of Al_2O_3 and the average concentration of ZnO are regulated to 5-50mol%, and 15-95mol%, respectively. Moreover, it is desirable that the ratio between the average concentration of Al_2O_3 and the average concentration of ZnO, $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$, is regulated to 0.05-1.5. It is more desirable that the area ratio of a part, where Al_2O_3 concentration is 5-35mol% and ZnO concentration is 20-95mol%, comprising in the surface of the plating layer is regulated to 25-80%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204600

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 3 C 2/26
2/06
2/28

C 2 3 C 2/26
2/06
2/28

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-22055

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月21日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 橋本 哲

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 櫻井 理孝

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後、低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性が得られ、且つ低コストに製造可能な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得る。

【解決手段】 所定のFe含有率の合金化溶融亜鉛めっき層を有し、該めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5~50mol%、ZnOの平均濃度が15~95mol%であり、好ましくは、 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~1.5、より好ましくは Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の少なくとも片面側に、Fe含有率が7～20重量%の合金化溶融亜鉛めっき層が形成された合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比

$[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5～50mol%、ZnOの平均濃度が15～95mol%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～1.5であることを特徴とする請求項1に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25～80%であることを特徴とする請求項1または2に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%であって、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25～80%であることを特徴とする請求項1または2に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、耐食性に優れているため自動車車体用表面処理鋼板として広く用いられている。このような合金化溶融亜鉛めっき鋼板を使用した自動車車体の組立作業において、従来では、重ね合わされた2枚の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接合にスポット溶接が用いられてきたが、近年、溶接打点数の削減や耐食性、制振性等の改善を目的として、スポット溶接の代わりに接着剤による接合が行われるようになってきた。このような接合のための接着剤としては、一般に、次工程である電着塗料の焼付工程において硬化する熱硬化型接着剤が使用されている。一方、自動車車体等に適用する塗料に関しては、コスト低減を図り且つ地球環境対策の観点からCO₂排出量を低減するために低温焼付型の電着塗料が開発され、この低温焼付型電着塗料の使用によって、従来よりも塗料の焼付温度が低温化しつつある。しかし、このように焼付温度が低温化すると、接着剤を使用した場合の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性が冷延鋼板のそれに較べて劣るという問題が生

じる。

【0003】このような問題を解決し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性を向上させる方法として、例えば特開平4-131386公報には、鋼板面上に形成された溶融亜鉛めっき層の上層にAlまたはAl合金めっき層を形成し、その上で合金化処理を施すことによって鋼板面上にFe含有率が7～20重量%のZn-Fe-Al系合金めっき層を形成する技術（以下、従来技術1という）が、また、特開平3-215685号公報には、鋼板面上に形成された合金化溶融亜鉛めっき層の上層にFeまたはFe系合金層を形成した後、Cu、Niなどの金属または合金の被覆層を形成する技術（以下、従来技術2という）が開示されている。また、特開平6-10156公報には、鋼板面上に形成された溶融亜鉛めっき層の表面に5～20nm程度の厚さで生成しているリン酸塩、ケイ酸塩等を含んだ Al_2O_3 やZnOからなる不純物あるいは初期酸化物を除去した後、1nm以上の厚さの Al_2O_3 やZnOからなる酸化物層を再形成する技術（以下、従来技術3という）が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の従来技術には以下のような問題点がある。まず、従来技術1は鋼板面上の溶融亜鉛めっき層の上層にAlまたはAl合金めっき層を形成し、しかる後に合金化処理を施すものであるため、めっき最表層がAl系酸化皮膜となる。このため十分な接着性が得られず、また、Al系酸化皮膜は高融点でしかも電気導性が低いために、スポット溶接における連続打点性にも劣るという欠点がある。また、めっき層を2層構造とするために製造コストが高く、実用的ではない。

【0005】また、従来技術2もめっき層を3層構造とするために製造コストが高く、これも実用的ではない。さらに、従来技術3は溶融亜鉛めっき層表面に存在する不純物や初期酸化物を除去するプロセスが必要であるため製造コストが高く、これも実用的ではない。したがって本発明の目的は、上述したような従来技術の問題点を解決し、鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後、低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性が得られ、しかも低コストに製造することができる合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】合金化溶融亜鉛めっき鋼板を接着剤で接合する場合には、接着強度とともに接合部分の剥離形態が問題となる。接合部分の剥離形態としては、接着剤内部での剥離（凝集破壊）、接着剤とめっき鋼板界面での剥離（界面剥離）およびめっき鋼板側の破壊という3つの形態が考えられる。このうち接合部分の剥離形態が接着剤内部での凝集破壊の場合には、鋼板面が接着剤で覆われているため耐食性は良好である。

【0007】接着剤内部の凝集破壊強度に較べて接着剤

めっき鋼板界面の剥離強度が低い場合に界面剥離が起こる。このような界面剥離が起こると、十分な接着強度が得られなくなり、また剥離面は金属が露出するために耐食性が劣化する等の問題が生じる。合金化溶融亜鉛めっき鋼板はこの界面剥離が冷延鋼板に較べて起こりやすく、したがって接着性が劣る。接着剤の凝集破壊強度は接着剤自体の性質に左右されるため、接着剤を選定することにより改善することができるが、界面破壊はめっき鋼板表面の性質により左右されるために、めっき鋼板側からの改善が必要となる。一方、接着強度レベルが高い接着剤を用いたとき、接着剤/めっき鋼板界面の剥離強度および接着剤の凝集破壊強度が合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層/地鉄界面の破壊強度より高いと、鋼板側の破壊が生じる。しかし、このような鋼板側の破壊は合金化溶融亜鉛めっき鋼板の内部(地鉄或いはめっき層/地鉄界面)の問題であるか若しくは接着剤選定の問題であり、めっき鋼板表面の性状の問題ではないため、課題としては本発明の対象外である。

【0008】本発明者らは合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層表面の形態(組成及び性状)と接着性(前記界面剥離に係る接着性)との関係について検討を行い、その結果、以下のような知見を得た。一般の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融したAlを含む亜鉛浴に浸漬された後、合金化のための加熱処理が施され、次いで調質圧延することにより製造される。このようにして製造された合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、汚染によって付着するCを除き、Al酸化物(Al_2O_3)およびZn酸化物(ZnO)と金属Zn及びFeが存在する清浄なめっき表面を有している。このめっき表面は、その一部に Al_2O_3 とZnOとの存在比(Al_2O_3/ZnO)が0.85を超え、酸化物の厚さが2~40nm程度と厚い部分が存在するとともに、酸化物の厚さが2nm未満と薄く金属ZnやFeが比較的多く存在する部分が全面積に対して25~80%程度の割合で存在している。

【0009】上記のようにめっき表面の酸化物の厚さが不均一である理由は、合金化処理による鉄と亜鉛の合金化過程において、鋼板の部分によって合金化速度が異なるためにめっき厚さに不均一が生じ、これに調質圧延が施されると、めっき層が厚くて凸状となっている部分(以下、説明の便宜上この部分を“凸状部分”という)では酸化物が伸延されるためその厚さが薄くなり、一方、めっき層の厚さが薄くて凹状となっている部分(以下、説明の便宜上この部分を“凹状部分”という)では酸化物はあまり伸延されないため、厚い酸化物が残存してしまうためである。また、上記凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、通常、 Ra 0.5~2.5 μm 程度の表面粗さを有している。

【0010】このような事実に基づきさらに研究を進めた結果、次のような事実が明らかとなった。

(1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性は、めっき層表

面の酸化物の組成と濃度、特に Al_2O_3 濃度とZnO濃度に大きく支配されており、めっき層表面に Al_2O_3 が多く存在すると接着性は劣化し、一方、ZnOが多く存在すると接着性は逆に向上する。したがって、基本的にはめっき層表面の Al_2O_3 濃度を低減させ、一方においてZnO濃度を増大させれば、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性は向上する。

(2) 上述したように、一般の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層表面には、酸化物の厚さが薄い凸状部分と Al_2O_3 濃度が高く酸化物が厚く生成した凹状部分とがあるが、このうち元々酸化物が薄く Al_2O_3 濃度も低い凸状部分については酸化物の組成と濃度を制御することが可能であり、且つこの部分はめっき層表面に対する面積率で25~80%程度を占めることから、この凸状部分の酸化物組成及び濃度を制御して Al_2O_3 濃度を低減させ且つZnO濃度を増大させることにより、接着性を効果的に改善することができる。

【0011】(3) 一方、元々酸化物が厚く存在している凹状部分については酸化物の組成や濃度の制御は殆どできないが、この凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、この表面粗さを利用した接着性の向上が期待できる。すなわち、めっき層の表面粗さが大きいと接着剤がめっき表面の粗面の凸凹部分に回り込むため実効的な接着面積が高くなり、これが接着性の向上に寄与する。本発明は以上のような知見に基づきなされたもので、その特徴とする構成は以下の通りである。

【0012】(1) 鋼板の少なくとも片面側に、Fe含有率が7~20重量%の合金化溶融亜鉛めっき層が形成された合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5~50mol%、ZnOの平均濃度が15~95mol%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 上記(1)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~1.5であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0013】(3) 上記(1)または(2)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) 上記(1)または(2)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細と限定理由について説明する。本発明において合金化溶融亜鉛めっき鋼板とは、素材鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理を施すことにより、鋼板の少なくとも片面側に合金化溶融亜鉛めっき層を形成させた鋼板である。なお、合金化溶融亜鉛めっき層中には、耐食性や他の性能向上を目的としてB、C、P、Mg、Mn、Ti、Si、Sb、Bi、Pb、W等の元素の1種または2種以上を含有させてもよい。合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分、つまり Al_2O_3 濃度が極めて高い部分と、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85以下の部分とが混在しており、このうち Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分が上述した凹状部分に相当し、それ以外の部分（比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85以下の部分）が上述した凸状部分に相当する。通常、この凸状部分はめっき層表面における面積率で25~80%程度を占めている。

【0015】本発明では、上記凸状部分におけるZnO濃度を高め、且つ Al_2O_3 濃度を低減させるため、めっき層表面における Al_2O_3 の平均濃度の上限を50mol%、ZnOの平均濃度の下限を15mol%と規定する。めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度が50mol%を超えると、上記凸状部分における Al_2O_3 濃度が高すぎるため、 Al_2O_3 濃度の低減化による接着剤/めっき層界面での接着力の改善効果が十分に得られず、接着性が劣る。同様に、めっき層表面のZnOの平均濃度が15mol%未満では、上記凸状部分におけるZnO濃度が不十分であるため、ZnOによる接着剤/めっき層界面間での接着力の改善効果が十分に得られず、この場合も接着性が劣る。このようにめっき層表面における Al_2O_3 の存在により接着性が低下し、一方においてZnOの存在により接着性が向上する理由は必ずしも明らかでないが、接着剤/めっき層界面の水素結合力や分子間力等の化学結合力が影響しているものと考えられる。

【0016】一方、合金化溶融亜鉛めっきでは、めっき層中のFe含有量を制御するためにめっき層中に添加されたAlが表面に酸化物として濃化するため、めっき層表面の Al_2O_3 濃度を5mol%未満、ZnO濃度を95mol%超の範囲に制御することは事実上できない。以上の理由から本発明では、合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度を5~50mol%、ZnOの平均濃度を15~95mol%の範囲にそれぞれ限定する。

【0017】上述したように合金化溶融亜鉛めっき層表

面には Al_2O_3 濃度が極めて高い凹状部分（ Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分）が存在しており、この部分は元々厚い酸化物が不可避免的に存在し且つ Al_2O_3 濃度も高いため、上述した凹状部分のような酸化物の組成や濃度の制御は殆どできない。しかし、この凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、この表面粗さによる接着性の改善作用が得られる。すなわち、めっき層の表面粗さが大きいと接着剤がめっき表面の粗面の凸凹部分に回り込むため実効的な接着面積が高くなり、これが接着性の向上に寄与する。したがって本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、このような Al_2O_3 濃度が極めて高い凹状部分がめっき層表面に存在していても、全体として高い接着性を確保することができる。

【0018】また、本発明では Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ を0.05~1.5の範囲とすることにより、接着性をさらに良好なものとすることができる。 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が1.5超では、接着性をより向上させるという観点からして、接着性を阻害する Al_2O_3 に対して接着性を向上させる作用を有するZnOの存在比率が相対的に不十分となり、より優れた接着性は得られない。一方、上記凹状部分を含めてめっき層表面には Al_2O_3 が不可避免的に存在するため、 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ を0.05未満とすることは事実上できない。

【0019】また、さらに優れた接着性を得るためには、上述した条件に加えてめっき層表面の Al_2O_3 濃度とZnO濃度を下記①の形態に、さらに好ましくは下記②の形態に制御することが好ましい。

① 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であること

② 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であること

【0020】これら①、②は先に述べた凸状部分のより好ましい形態を規定したものであり、上述した鋼板面全体の Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度だけでなく、合金化溶融亜鉛めっき層表面の面積率で25~80%を占める凸状部分について、その Al_2O_3 濃度の低減化とZnO濃度の確保を規定したものである。上記①、②が規定する面積率が25%未満では、低 Al_2O_3 濃度で且つ高ZnO濃度である凸状部分の面積比率が少な過ぎるため、凸状部分を低 Al_2O_3 濃度化、高ZnO濃度化することによる接着力の改善効果が不十分となり、よ

り優れた接着性は得られない。一方、酸化物の組成および濃度を制御し得る凸状部分のめっき層表面に占める面積率は80%が上限であることから、上記①、②で規定する面積率も必然的に80%が上限となる。

【0021】また、凸状部分の Al_2O_3 濃度が35mol%を超えると、 Al_2O_3 濃度の低減化による接着剤/めっき層界面での接着力の改善効果が十分に得られず、接着性が劣る。同様に、凸状部分の ZnO 濃度が20mol%未満では、 ZnO による接着剤/めっき層界面での接着力の改善効果が十分に得られず、この場合も接着性が劣る。一方、 Al_2O_3 濃度の下限と ZnO 濃度の上限については、先に述べたように、合金化溶融亜鉛めっきでは表面の Al_2O_3 濃度を5mol%未満、 ZnO 濃度を95mol%超の範囲に制御することはできない。

【0022】さらに、上記②のように Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~0.85であることを条件とすることにより、接着性のより優れた改善効果を期待できる。 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超えると、接着性をより向上させるという観点からして、接着性を阻害する Al_2O_3 に対して接着性を向上させる作用を有する ZnO の存在比率が相対的に不十分となり、より優れた接着性は得られない。一方、凸状部分においても Al_2O_3 は不可避免的に存在するため、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ を0.05未満とすることは事実上できない。

【0023】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層のFe含有率は7~20重量%とする。めっき層中の鉄含有率が7重量%未満では、めっき層表面に純亜鉛層(α相)が残存するためプレス成形時にめっき層のフレーキングが生じ、摩擦係数が上昇する結果、プレス成形性が劣化する。一方、めっき層中のFe含有率が20重量%を超えると鋼板/めっき層界面に脆いΓ相が生成するため、プレス成形時にめっき層が剥離しやすくなり、耐パウダリング性が劣化する。合金化溶融亜鉛めっき層の付着量は20~120g/m²の範囲とすることが望ましい。付着量が20g/m²未満では十分な耐食性が得られず、一方、付着量が120g/m²を超えると加工性、溶接性等が劣化する。

【0024】本発明が規定するような合金化溶融亜鉛めっき層表面の組成(Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度)を得る方法は種々考えられ、代表的な方法としては合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸化性溶液中に浸漬処理する方法、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を陰極電解または陽極電解処理する方法、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を特定の条件下で加熱する方法がある。このうち合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸化性溶液中に浸漬する方法では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を過酸化水素、塩素酸、臭素酸、過マンガン酸カリウム、亜硝酸イオン等の酸化剤の中から選

ばれる1種または2種以上を合計で0.1~50g/l程度添加した処理液(水溶液)に浸漬させ、めっき層表面に酸化物を形成させる。この際、めっき層表面に形成される酸化物量は酸化剤の濃度、処理液への浸漬時間等によって実質的に決まるため、形成させるべき酸化物量に応じてこれらを制御する。

【0025】また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を加熱による方法では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を大気雰囲気または酸素やオゾンを含む気体中で加熱し、めっき層表面に所望の酸化物を形成させる。この場合の加熱条件としては、めっき層とめっき鋼板素地との合金化反応が過度に進行せず、且つめっき層表面の酸化が促進するような温度範囲が望ましく、このような観点から350~400℃の範囲の加熱温度が推奨される。また、めっき層表面に形成される酸化物量は加熱温度、加熱時間、加熱雰囲気中の酸素(またはオゾン)濃度等により実質的に決まるため、形成させるべき酸化物量に応じてこれらを制御する。

【0026】また、以上述べた2つの方法を併用することによっても目的とする合金化溶融亜鉛めっき層表面の組成が得られる。なお、鋼板に溶融亜鉛めっきする際の亜鉛めっき浴中のAl含有率は0.05~0.3重量%とすることが好ましい。めっき浴中のAl含有率が0.05重量%未満または0.3重量%超では、合金化を均一に行なうことができず、耐食性、プレス成形性等が劣化する。

【0027】なお、本発明が規定する合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 濃度や ZnO 濃度を測定するための方法は特に限定されるものではないが、これらの濃度は、例えばX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、二次イオン質量分析法(SIMS)等を用いて測定することができる。例えばAESで測定する場合には、表面に付着した汚染層をArイオンスパッタリングで除去した後、測定すべき各元素のスペクトルを測定する。測定されたAlのスペクトルを酸化物として存在するAlの成分と金属として存在するAlの成分とにピーク分離し、同様に、測定されたZnのスペクトルを酸化物として存在するZnの成分と金属として存在するZnの成分とにピーク分離する。これらスペクトルの強度について相対感度因子補正を行い、めっき層表面に存在する Al_2O_3 と ZnO の濃度を求める。また、 Al_2O_3 および ZnO が特定の濃度で存在している領域の割合(面積率)は、AESによる面分析を行い、それぞれの酸化物の分布を測定することにより求める。

【0028】

【実施例】溶融亜鉛めっきラインにおいて、板厚0.8mmの低炭素アルミキルド鋼板に以下のような条件で溶融亜鉛めっきおよび合金化処理を施し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

めっき浴組成: Al: 0.1~0.2重量%, 残部: Z

n

めっき浴温度：460℃

合金化条件：450～600℃の温度範囲で加熱を行い、めっき層のFe含有率が所定値となるように加熱時間を調整した。

これらの合金化溶融亜鉛めっき鋼板の一部に対して、ラボ圧延機を用いて伸延率5%以下の範囲で調質圧延を施した。なお、No. 12、No. 17、No. 19、No. 42～No. 47については調質圧延を行わなかった。次いで、大気中において350～400℃の加熱処理または酸化剤溶液への浸漬処理を行い、めっき層表面の Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の調整を行った。また、比較例であるNo. 31とNo. 32については、調質圧延した後、めっき表面の酸化物を取り除くためにアルカリ溶液への浸漬処理を行ない、しかる後、酸素を含有する雰囲気中において300℃で加熱を行った。

【0029】このようにして得られた各供試材について、めっき層表面の Al_2O_3 および ZnO の濃度を測定するとともに、接着強度の測定とその測定値に基づく接着性の評価を行った。その結果を、各供試材のめっき量、めっき層のFe含有率、めっき層表面の組成および濃度とともに、表1～表5に示す。なお、めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度の測定と、接着強度の測定および接着性の評価は以下のようにして行った。

【0030】(1) めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度の測定

AESにより、表面に付着した汚染層を Ar イオンによって0.5分のスパッタリングで除去した後、測定すべき各元素のスペクトルを測定した。測定された Al のスペクトルを酸化物として存在する Al の成分と金属として存在する Al の成分とにピーク分離し、同様に、測定された Zn のスペクトルを酸化物として存在する Zn の成分と金属として存在する Zn の成分とにピーク分離した。これらスペクトルの強度について相対感度因子補正を行なった後、僅かに見られた汚染に起因する C と Ar を除いて、めっき層表面での Al_2O_3 と ZnO の濃度を求めた。なお、スパッタ速度の標準試料としては SiO_2 薄膜を用い、そのスパッタ速度は4.5nm/minであった。また、 Al_2O_3 および ZnO が特定の濃度で存在している領域の面積率は、AESにおいてビーム径が0.5mmに絞られた電子ビームによりめっき表面を

走査し、それぞれの酸化物の分布を測定することにより求めた。

【0031】(2) 接着強度の測定

図1に示すように2枚の供試材（サイズ：200mm×25mm）を、両供試材間に0.15mmのスペーサーを介することで接着剤厚が0.15mmとなるようにして接合した試験体を作成し、この試験体に対して150℃×10分の焼付を行なった。この焼付後の試験体について、これを構成する両供試材を引張り試験機を用いて200mm/minの速度で引っ張り、両供試材が剥離する際の平均剥離強度を測定した。なお、接着剤は塩化ビニル樹脂系のヘミング用アドヒシブを用いた。このようにして測定された平均剥離強度に基づき、接着性を以下のように評価した。

◎：剥離時の平均剥離強度が7.0kgf/25mm以上

○：剥離時の平均剥離強度が5.0kgf/25mm以上、7.0kgf/25mm未満

○ー：剥離時の平均剥離強度が4.5kgf/25mm以上、5.0kgf/25mm未満

△：剥離時の平均剥離強度が3.0kgf/25mm以上、4.5kgf/25mm未満

×：剥離時の平均剥離強度が3.0kgf/25mm未満

【0032】表1～表5によれば、本発明例であるNo. 1～No. 13、No. 23～No. 41は優れた接着性が得られている。また、これらの本発明例のなかでも、めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度と ZnO の平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～1.5であり、さらにめっき層表面において Al_2O_3 濃度が5～35mol%で且つ ZnO 濃度が20～95mol%であって、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～0.85である部分の面積率が25～80%であるNo. 1～No. 10、No. 23～No. 38は、特に優れた接着性が得られている。これに対して、めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度が本発明条件を満足していない各比較例はいずれも接着性が劣っている。

【0033】

【表1】

表 1

区 分	No.	め っ き 層		め っ き 層 表 面						接 着 性		備 考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X *1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	評価	接着強度 (kgf/25mm)	
本 発 明 例	1	30	11.5	64	34	63	0.54	38	32	○	6.8	—
	2	30	15.8	61	41	43	0.95	42	39	○	5.2	—
	3	45	7.5	52	42	38	1.11	50	46	○	5.3	—
	4	60	7.5	48	28	34	0.82	54	50	○	5.4	—
	5	60	9.7	46	18	20	0.90	56	51	○	5.3	—
	6	60	11.8	38	24	67	0.36	62	58	◎	8.0	—
	7	60	12.8	62	34	65	0.52	40	35	◎	7.0	—
	8	60	17.3	65	44	41	1.07	35	35	○	5.4	—
	9	90	7.5	64	36	45	0.80	38	33	○	5.5	—
	10	90	11.5	28	43	50	0.86	73	69	○	6.5	—
	11	30	11.5	68	42	25	1.68	35	2	○—	4.9	—
	12	60	12.8	71	47	22	2.14	33	5	○—	4.6	—
	13	90	9.7	65	43	27	1.59	35	0	○—	4.8	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめっき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率(%)*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率(%)

【0034】

【発2】

表 2

区 分	めつき層		めつき層表面				接着性		備考
	附着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y	Z	
比較 例	14	30	7.5	65	52	32	1.63	36	33
	15	30	11.5	72	58	27	2.15	28	28
	16	45	12.8	71	54	30	1.80	30	27
	17	45	17.5	75	62	31	2.00	25	25
	18	60	9.7	68	53	24	2.21	33	30
	19	60	12.8	78	57	37	1.54	23	18
	20	90	12.8	66	53	31	1.71	32	33
	21	60	11.8	0	24	67	0.36	100	100
	22	45	12.8	0	26	61	0.43	100	100

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol %

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]*4 Y : Al₂O₃濃度が5～35mol %で且つZnO濃度が20～95mol %である部分のめつき層表面に占める面積率(%)*5 Z : Al₂O₃濃度が5～35mol %で且つZnO濃度が20～95mol %であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]

*6 比が0.05～0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*7 従来技術 3 に相当する比較例

【0035】

【表3】

表 3

区 分	No.	めつき層		めつき層表面							接着力		備考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y	Z	評価	接着強度 (kgf/25mm)		
本発明例	23	30	7.5	58	24	32	0.77	45	40	◎	8.8	—	
	24	30	11.5	64	34	62	0.55	36	36	◎	7.0	—	
	25	30	15.8	55	41	43	0.95	43	39	○	5.3	—	
	26	45	7.5	48	42	38	1.11	52	48	○	6.5	—	
	27	45	11.5	69	42	47	0.88	31	31	○	5.1	—	
	28	45	12.8	62	44	47	0.94	38	38	○	6.7	—	
	29	45	17.5	48	18	24	0.75	35	28	○	6.1	—	
	30	60	7.5	46	28	34	0.82	52	52	◎	8.0	—	
	31	60	9.7	65	41	40	1.02	54	54	◎	7.5	—	
	32	60	11.5	38	41	54	0.75	35	35	◎	7.8	—	
	33	60	11.8	62	38	53	0.71	62	62	◎	9.6	—	
	34	60	12.8	56	34	65	0.52	38	38	◎	7.5	—	
	35	60	17.3	64	44	41	1.07	44	35	○	6.1	—	

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

【0036】

【図4】

表 4

区 分	No.	め っ き 層		め っ き 層 表 面							接 着 性		備考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	評価	接着強度 (kgf/25mm)		
本 発 明 例	36	90	7.5	64	36	45	0.80	36	36	○	6.2	—	
	37	90	11.5	38	36	55	0.65	72	72	◎	10.4	—	
	38	90	15.8	58	36	46	0.78	41	41	◎	7.6	—	
	39	30	11.5	73	42	28	1.49	27	5	○—	4.9	—	
	40	60	12.8	75	44	27	1.64	25	6	○—	4.6	—	
比 較 例	41	90	9.7	70	43	27	1.59	31	0	○—	4.8	—	
	42	30	11.5	81	58	27	2.15	19	18	×	2.4	—	
	43	45	17.5	82	54	30	1.80	18	15	×	1.4	—	
	44	60	12.8	88	57	37	1.54	12	12	×	2.4	—	
	45	60	11.5	82	57	37	1.54	18	18	×	1.3	—	
	46	60	17.3	81	53	24	2.21	19	19	×	2.6	—	
	47	90	11.5	81	53	31	1.71	19	19	×	2.9	—	

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

【0037】

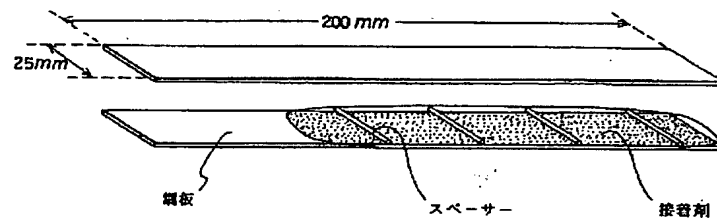
【発明の効果】以上述べたように本発明の合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後に低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性を示し、しかも、従来技術のように2層以上のめつき層を設けたり或いは酸化物の除去処理を行ったりする必要が

ないため低コストに製造することでき、このため特に自動車用途等において工業上極めて有用な素材鋼板となり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において接着強度の測定に用いた試験体を示す説明図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 川口 博史
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内